



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 54 827 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/50**  
A 61 K 7/075  
C 11 D 1/94

②① Aktenzeichen: 198 54 827.3  
②② Anmeldetag: 27. 11. 1998  
②③ Offenlegungstag: 8. 6. 2000

17

DE 198 54 827 A 1

⑦① Anmelder:  
Merz + Co GmbH & Co, 60318 Frankfurt, DE  
⑦④ Vertreter:  
Hansmann & Vogeser, 65929 Frankfurt

⑦② Erfinder:  
Paspaleeva-Kühn, Valentina, Dr., 63065 Offenbach,  
DE; Steidl, Silvia, 35457 Lollar, DE; Beutler, Rolf D.,  
Dr., 64739 Höchst, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
US 56 88 752 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Vesikelbildende tensidhaltige Reinigungszubereitungen auf wäßriger Basis, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungszubereitungen auf wäßriger Basis, insbesondere Duschbäder, Schaumbadzusammensetzungen oder Shampoos, enthaltend Tenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und einen Anteil an einem oder mehreren Sterolen. Diese wäßrigen tensidhaltigen Zubereitungen bilden spontan, insbesondere bei der Anwendung liposomale Strukturen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung solcher tensidhaltigen Zubereitungen sowie die Verwendung dieser Zubereitung als Reinigungsmittel.

DE 198 54 827 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungszubereitungen auf wäßriger Basis, insbesondere Duschbäder, Schaumbadzusammensetzungen oder Shampoos, enthaltend Tenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und einen Anteil an einem oder mehreren Sterolen. Diese wäßrigen tensidhaltigen Zubereitungen bilden spontan, insbesondere bei der Anwendung, liposomale Strukturen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung solcher tensidhaltigen Zubereitungen sowie die Verwendung dieser Zubereitung als Reinigungsmittel.

Bisher bekannt sind wasserhaltige tensidische Reinigungsprodukte sowie Öl- und Cremezubereitungen zum Duschen oder Baden mit mehr oder weniger stark ausgeprägter Reinigungswirkung bzw. Rückfettung.

Vesikuläre Systeme haben als Wirkstoffträger sowie Hautpflegekomponenten eine breite Anwendung in Kosmetik und Pharmazie gefunden. So sind bereits kosmetische Liposomen- bzw. Vesikel-haltige Gele und Emulsionen bekannt, im pharmazeutischen Bereich werden auch bereits Liposomen- bzw. Vesikel-haltige Dispersionen hergestellt. Auch Reinigungsprodukte auf liposomaler Basis sind beschrieben worden. Beispielsweise handelt es sich bei "Mederma Regulativ-Waschlotion Plus" um ein marktübliches Reinigungsprodukt auf Emulsionsbasis mit Liposomen. Dieses Präparat enthält

O/W-Emulgatoren und eine Fettphase, allerdings keine waschaktiven Substanzen. Die Liposomenbildung im Badewasser aus Ölbad- bzw. Oleogel-Zubereitungen und Badetabletten ist ebenfalls beschrieben worden. So beschreibt die DE-OS 42 05 548 Bade- und Duschzusätze mit vesikelbildenden Eigenschaften, welche fette Öle und/oder apolare Substanzen enthalten und ferner einen Gehalt an einem oder mehreren öllöslichen Tensiden zusammen mit einem Gehalt an einem oder mehreren vesikelbildenden Lipiden aufweist. Die öllöslichen Tenside weisen dabei einen HLB-Wert von 6 bis 13 und die vesikelbildenden Lipide einen HLB-Wert zwischen 2 und 6 auf.

Die DE 196 02 346.7 beschreibt Duscholeoge mit vesikelbildenden Eigenschaften, welche mehr als 30% einer oder mehrerer lipophiler Komponenten, 0,1 bis 20% vesikelbildende Substanzen sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und weiterhin ein Emulgatorsystem aus einem oder mehreren W/O- und einem oder mehreren O/W-Emulgatoren aufweist, im Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 0,2.

Derartige lipidhaltige Reinigungsmittel, welche den bei der Schmutzentfernung entstehenden Verlust an Hautlipiden ausgleichen sollen, werden hergestellt, indem vorgefertigte Vesikel-Dispersionen in die Zubereitung eingearbeitet werden oder die Liposomen, insbesondere im Falle der Verwendung als Badezusatz, bei der Anwendung durch Wasserkontakt aus den im Präparat enthaltenen Lipiden entstehen.

Bei den obengenannten Produkten liegen also entweder keine Tenside vor oder, im Falle, daß Tenside vorliegen, besondere Systeme an solchen in Verbindung mit Ölen, die die Wechselwirkungen der liposomalen Strukturen mit oberflächenaktiven Substanzen in wäßrigen Lösungen dergestalt verhindern sollen, daß sie nicht aufgelöst werden. Wäßrige tensidhaltige Zubereitungen ohne einen Anteil an fetten Ölen bzw. ölhaltigen Komponenten, welche liposomale Strukturen ausbilden, liegen derzeit jedoch nicht vor. Bisher wurden ferner zur Herstellung liposomaler Strukturen in solchen Reinigungsprodukten jeweils vesikelbildende Lipide eingesetzt, wie z. B. Phospholipide, Sphingolide oder Ceramide.

R. A. Wachter et al. beschreibt in Parfümerie und Kosmetik, 75. Jahrgang, Nr. 11/94, Seite 755 bis 759, die Verwendung natürlich vorkommender Phytosterole als pflanzliche Wirkstoffe in der Kosmetik. Phytosterole können dabei aus unterschiedlichen Ölen und Fetten gewonnen werden, wie z. B. Maiskeimöl, Rapsöl, Sojaöl, Olivenöl etc. und bestehen im wesentlichen aus  $\beta$ -Sitosterol, Campesterol und Stigmasterol. Unter der Produktbezeichnung Generol®122 ist ein aus Sojaöl gewonnenes Mischprodukt der genannten drei Phytosterolkomponenten mit überwiegendem Anteil an  $\beta$ -Sitosterol (58,1%) sowie 29,8% Campesterol und 4,5% Stigmasterol bekannt. Daneben existieren auch ethoxylierte Produktvarianten der genannten Phytosterole, insbesondere von Generol®122. In Abhängigkeit vom Ethoxylierungsgrad erhält man eine Reihe von Produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. Generol®122 E5 (5 Mol EO), welches überwiegend hydrophob ist, sowie solche Produkte mit einem Ethoxylierungsgrad von 10, 16 bzw. 25.

Letztere Produkte weisen die Eigenschaften eines typischen O/W-Emulgators auf. Demzufolge können letztere als entsprechende Emulgatoren in O/W Emulsionen sowie als Solubilisierungsmittel eingesetzt werden, während das nichtethoxylierte Produkt sich als W/O-Emulgator bzw. Coemulgator eignet. Neben ihrer emulgierenden Eigenschaft können Phytosterole auch positiv bei geschädigter oder durch Umwelteinflüsse belasteter Haut eingesetzt werden, wie z. B. bei konstitutioneller Neurodermitis oder bei Sonnenbrandsymptomen. Ferner können solche Produkte neben der obengenannten Indikation als Emulsionen auch als Haarspülungen eingesetzt werden. Durch die Anwendung von Generol-haltigen Shampoos kann die Naßkämmbarkeit und der Haarglanz verbessert werden. In der genannten Literaturstelle werden demnach W/O-Hautcremes für trockene Haut beschrieben, enthaltend neben einem üblichen W/O-Emulgator und verschiedener Ölkomponenten sowie Konsistenzgebern und Stabilisatoren einen Gehalt von 1% an Generol®122 als Coemulgator. Ferner wird dort eine Haarspülung beschrieben, welche neben der kationischen Emulsionsgrundlage sowie Konsistenzgebern und Additiven einen Gehalt an einer Ölkomponente, einen O/W-Emulgator sowie Generol®122 in einer Menge von 1,0% aufweist. Es wird hierbei ferner festgestellt, daß Generol®122 in Verbindung mit längerketten Fettsäuren, Fettalkoholen oder Phospholipiden in der Lage ist, multilamellare Vesikel oder Schichten aufzubauen. Hierbei wird davon ausgegangen, daß sich die Phytosterole in die lamellaren Lipidschichten einlagern. Die ethoxylierten Generol-Produkte liegen im Gegensatz zu Generol®122 in einer Schichtanordnung vor. Bei Wassergehalten unter 70% werden dabei lamellare Phasen entwickelt, jedoch bei Erhöhung des Wassergehalts auf über 70% findet ein Übergang zu multilamellaren Vesikeln statt, also Liposomen. Dabei dürfen jedoch keine Tenside vorliegen.

Körperreinigungsmittel enthalten jedoch einen Anteil an Tensiden, von denen bekannt ist (vgl. DE-PS 42 05 548 und WO 92/04010), daß sie negative Auswirkungen auf die Stabilität von Liposomen haben können, da liposomale Strukturen bekanntlich durch Wechselwirkungen mit oberflächenaktiven Substanzen in wäßrigen Lösungen solubilisiert werden. Somit war es ohne besondere Stabilisierungsmaßnahmen bisher nicht möglich, stabile tensidhaltige wäßrige Systeme, so wie sie für Reinigungsprodukte üblich sind, mit liposomalen Bestandteilen zu formulieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein tensidhaltiges Reinigungssystem auf wäßriger Basis zu formulieren, welches keine ölhaltigen Komponenten enthält, und dennoch liposomale Strukturen insbesondere bei der Anwendung aufweist, wodurch alle Vorteile der Reinigung bzw. der Hautpflege, wie sie für tensidhaltige sowie lipidhaltige Pro-

dukte bekannt sind, erzielt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Reinigungszubereitungen auf wäßriger Basis, enthaltend 1 bis 60% eines oder mehrerer Tenside, welche insbesondere ausgewählt sind aus anionischen und/oder nichtionischen und/oder amphoteren und/oder kationischen Tensiden, weiterhin 0-5%, insbesondere 0,5-2% eines oder mehrerer Konditioniermittel, 0-5%, insbesondere 1-3% eines oder mehrerer Stabilisatoren, 0-3%, insbesondere 0,1-1,5%, eines oder mehrerer Konservierungsmittel, 0-5%, insbesondere 0,1-2%, eines oder mehrerer Verdickungsmittel sowie 0-20%, insbesondere 0,5-3%, Wirkstoffe, 0-1%, insbesondere 0,0005-0,01% Farbstoffe und 0-5%, insbesondere 0,5-2% eines oder mehrerer Trübungs- bzw. Perlglanzmittel aufweisen, und welche gekennzeichnet sind durch einen Gehalt von 0,001-15%, insbesondere 0,01-15%, ganz besonders bevorzugt 0,5-10%, und insbesondere 0,5-5% eines oder mehrerer Sterole.

Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß mit solchen wäßrigen tensidhaltigen Zubereitungen der speziellen angegebenen Zusammensetzung im Laufe der Herstellung bzw. der Anwendung aus den einzelnen Bestandteilen liposomale Strukturen spontan entstehen und beim Reinigungsvorgang als solche vorhanden bleiben. Dies ist in krassem Unterschied zu bekannten ölhaltigen Reinigungszusammensetzungen, aus welchen, wie oben beschrieben, sich beim Einsatz in Wasser Liposomen bilden. Dabei können die durch Tenside bei der Schmutzentfernung auftretenden Verluste an Hautlipiden durch die positive oben beschriebene Wirkung von Sterolen ausgeglichen werden. Dadurch kann neben der ausgezeichneten Reinigungswirkung der Austrocknung der Haut vorgebeugt werden. Überraschenderweise konnte auf den Einsatz an Ölkomponenten zu diesem Zweck verzichtet werden.

Die erfindungsgemäße Reinigungszubereitung enthält vorzugsweise ein Gemisch aus anionischen, nichtionischen und amphoteren, insbesondere aus anionischen und amphoteren bzw. anionischen und nichtionischen Tensid(en).

Anionische Tenside sind für den beschriebenen Zweck bekannt und können vorzugsweise ausgewählt werden aus Alkylsulfaten (z. B. C10-C18) und/oder den entsprechenden Alkylethersulfaten, insbesondere mit 1-6 Ethylenoxidgruppen im Molekül, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sarcosinaten, Isethionaten, Tauriden, Ethercarbonsäuren, Eiweiß-Fettsäure-Kondensaten, Alkylsulfonaten sowie Alkylbenzolsulfonaten, Monoalkylphosphaten, Monoglyceridsulfaten, Amidethersulfaten, Alkylsulfoacetaten,  $\alpha$ -Olefinosulfonaten. Die Alkylketten in den genannten Tensiden können dabei jeweils acht bis achtzehn Kohlenstoffatome umfassen.

Besonders bevorzugt sind Alkylethersulfate, die sich von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und einem Ethoxylierungsgrad von 2 bis 6 ableiten, wie z. B. Lauryl/Myristylethersulfat, Na-Salz (z. B. Texapon® K 14 S speziell IS, Elfan® NS 243 S), Ammoniumlaurylethersulfat (Zetesol® LA-2) oder Monoisopropanolammoniumlaurylethersulfat (Zetesol® 2056) bzw. Alkylsulfate, z. B. Natriumlaurylsulfat (Texapon® Z), Ammoniumlaurylsulfat (Texapon® ALS) oder Monoisopropanolammoniumlaurylsulfat (Sulfetal® CJOT 60).

Ferner geeignet sind insbesondere Bernsteinsäurederivate, wie Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate mit einem Alkylrest von 8-22 Kohlenstoffatomen, z. B. Wallasol®-L 29 (Disodium Laureth-3 Sulfosuccinate).

Das amphotere Tensid kann insbesondere ausgewählt werden aus Alkylaminopropionaten, Alkyl-, Alkylamido- und Sulfobetainen und Alkylglycinaten mit einer C-Kettenlänge von C8 bis C22. Insbesondere bevorzugt ist das unter dem Handelsnamen Dehyton® K bekannte Cocamidopropylbetain.

Das nichtionische Tensid ist insbesondere ausgewählt aus Alkanolamiden, Fettsäureethoxylaten, Fettalkoholethoxylaten, Alkylpolyglucosiden insbesondere mit einem Alkylrest von 8-16 Kohlenstoffatomen, z. B. Plantacare®2000 UP (Decyl Glucoside), Sorbitanester, z. B. Tween®20 (Polysorbate 20), Aminoxyden, insbesondere Fettaminoxiden mit einer C7-C26 Alkylkette, z. B. Incromine Oxide® C30 (Cocamidopropylamine Oxide).

Ferner geeignet sind Sorbitanester, Alkylphenoloxethylate (C8-C22; ggf. 4-20 Ethylenoxidgruppen) oder Mischkondensate aus Ethylenoxid und Propylenoxid (z. B. Pluronic®-Typen).

Solche für Reinigungsmittel geeignete Tenside sind beispielsweise auch in SÖFW-Journal, 120. Jahrgang, 2-3/94, S. 115 bis 116, im Heft 7/94, Seite 387 sowie in Cosmetics and Toiletries, Vol. 108, 1993, S. 83-89, sowie in SÖFW, 117. Jahrgang, Nr. 1 aus 1991, Seite 3-7 oder in der Monographie von K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Aufl. (1989, Hüthig Buchverlag), S. 683-691) beschrieben.

Geeignete kationische Tenside sind quaternäre Ammoniumverbindungen mit Kohlenstoffkettenlängen üblicherweise zwischen 12 und 22 wie z. B. Steartrimoniumchlorid oder Pyridiniumsalze, z. B. Cetylpyridiniumchlorid.

Als Sterol eignen sich insbesondere Phytosterole wie z. B. solche, die aus Maiskeimöl, Rapsöl, Sojaöl, Olivenöl etc. gewonnen werden und hauptsächlich aus einem Gemisch von  $\beta$ -Sitosterol, Campesterol und Stigmasterol in unterschiedlichen Gewichtsanteilen bestehen, wie z. B. von R. A. Wachter beschrieben (vgl. S. 2, Abs. 8 dieser Anmeldung). Ferner geeignet ist Cholesterol und dessen Derivate, z. B. Dihydrocholesterol oder Cholesterolster wie Cholesterylacetat. Insbesondere ist als Phytosterol ein Produkt mit dem Handelsnamen Generol®122 N (raffiniertes Sojasterol) geeignet. Weiterhin bevorzugt sind ethoxylierte Sterole der genannten Art mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 30, wie z. B. Generol®122 N E5D, E10, E16, E25D (ethoxylierte Sojasterole) oder Nikkol® DHC-15 und -30 (ethoxyliertes Dihydrocholesterol).

Insbesondere bevorzugt werden Mengen von 0,5 bis 5%, insbesondere 0,5 bis 3% und vorzugsweise 0,5 bis 2%, des oder der genannten Sterole. Ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung aus nichtethoxyliertem Phytosterol, z. B. Generol® 122 N und einem mit 5 Einheiten ethoxyliertem Phytosterol, wie z. B. Generol®122 N E5D. Hierbei ist vorzugsweise der Anteil an ethoxyliertem Sterol höher oder gleich dem Anteil an nicht ethoxyliertem Sterol, insbesondere im Verhältnis 5 : 1 Gew.-% bis 1 : 1 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 3 : 1 Gew.-%. Weiterhin bevorzugt ist der alleinige Einsatz von einem nicht ethoxifiziertem Sterol, z. B. Generol® 122 N in den angegebenen Mengen, wie z. B. 1 Gew.-%.

Besonders geeignete Tensidmengen sind 5 bis 30%, insbesondere 7,5 bis 25% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20% an Tensid oder Tensiden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weiterhin übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören kationische Polymere als Konditioniermittel, wie z. B. Polyquaternium-22 (Merquat® 280), quaternisierte Proteinderivate wie Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolized Soy Protein (Bestandteil von Protal Flor® HSQ), Silikonderivate, z. B. Abil® B 8863, 8843 (Dimethicone Copolyol), Eiweiß-Hydrolysate bzw. wasserlösliche Proteine.

Ferner können ein oder mehrere Stabilisatoren in geringen Mengen (0 bis 5%) enthalten sein. Hier gehören z. B. Komplexbildner wie Trilon®BD (EDTA, Na-Salz), Mittel zur pH-Einstellung, z. B. Zitronensäure, Feuchthaltemittel wie Glycerin, anorganische Salze, z. B. Natriumchlorid als Viskositätsregler.

Daneben können gegebenenfalls ein oder mehrere Konservierungs- und Verdickungsmittel (0 bis 5%) vorhanden sein.

- 5 Geeignete Konservierungsmittel sind beispielsweise Iodopropynylbutylcarbamate, Phenoxethanol und weitere gebräuchliche Konservierungsmittel, wie z. B. p-Hydroxybenzoesäureester, Formaldehyd und -abspalter, Sorbin- und Dehydracetsäure und deren Salze, Isothiazolinone, 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan, Methyltribromoglutanonitril, etc.

Als Verdicker eignen sich z. B. Volpo® L 3 (Laureth-3) oder Antil® 208 (Laureth-3, Propylenglykol, Acrylates/Stearith-50 Copolymer), Glucamate® DOE 120 (PEG-120 Methyl Glucose Dioleate), Comperlan® 100 (Cocamide MEA).

- 10 Insbesondere kann die erfindungsgemäße Reinigungszubereitung ein oder mehrere Wirkstoffe in den angegebenen Mengen aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise Parfümöle oder ätherische Öle, Wirkstoffextrakte und/oder Vitamine.

- Hierzu zählen insbesondere Minzöl, Limettenöl, Orangenöl, Wacholderöl, Baldrianöl, Eukalyptusöl, Thymianöl, Palmarosaöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Menthol, Ingwer-, Lindenblüten-, Ringelblumen-, Algen-, Aloe vera-, Echinacea-, Efeublätterextrakt und Panthenol, Hydroxyethylsalicylat, Nikotinsäureester. Dabei kann je nach beabsichtigtem Wirkungseffekt, wie z. B. der Verbesserung der Haar- bzw. Hautstruktur, Erhöhung der Durchblutung, Entspannung, Aromatherapie u. ä. eine geeignete Kombination an Wirkstoffen zugesetzt werden. Gegebenenfalls können weitere Rückfetter wie Fettsäureglyceride und deren Ethoxylate, z. B. PEG-6 Caprylic/Capric Glycerides (Softigen® 767) und/oder Farbstoffe wie z. B. Patentblau, Amidoblau, Orange RGL, Cochenillerot, Chinolingelb eingesetzt werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch einen zusätzlichen Anteil, z. B. 0,01 bis 5% eines oder mehrerer vesikelbildender Lipide enthalten. Hierzu gehören insbesondere Lecithin, Phospholipide, wie Phosphatidylcholin, und Ceramide, wie z. B. Ceramid-2, -3, -6 sowie Sphingolipide, wie z. B. Proceramide® L, Ceraderm® S, Ceraveg®.

Besonders bevorzugt sind Lecithin (z. B. Sojalecithin), Phosphatidylcholin, Phosphatidylserin oder -diethanolamin oder Mischungen hiervon.

- 25 Die erfindungsgemäßen Reinigungszubereitungen werden hergestellt, indem das oder die Sterole in der wässrigen Tensidlösung geschmolzen werden. Anschließend wird die Zubereitung kalt gerührt. Gegebenenfalls werden sodann Wirkstoffe und andere Hilfs- und Zusatzstoffe im Laufe der Herstellung eingearbeitet. Hierfür geeignete Temperaturen liegen zwischen 60°C und 25°C.

- Die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhaltenen Produkte bilden spontan, insbesondere bei der Anwendung, liposomale Strukturen. Diese können mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach Gefrierbruch nachgewiesen werden.

Mit den erfindungsgemäßen Reinigungszubereitungen ist es möglich, Produkte mit vorhandenen Liposomen als Reinigungs- und Pflegemittel einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Präparate sind sehr gut verteilungsfähig. Sie weisen gute Reinigungs- und Schaumeigenschaften, ein angenehmes Hautgefühl sowie günstige geruchliche Eigenschaften auf.

- 35 Sie genügen also den an Kosmetika zu stellenden Anforderungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können insbesondere als Duschbad, Schaumbad oder Shampoo angewendet werden. Je nach beabsichtigtem Anwendungszweck können die einzelnen Komponenten unterschiedlich kombiniert werden.

- Die erfindungsgemäßen Produkte verfügen ferner über eine sehr gute Stabilität und können ohne Einsatz spezieller und aufwendiger Apparaturen und Herstellungsverfahren, wie sie üblicherweise zur Bereitstellung liposomaler Artikel erforderlich sind, hergestellt werden. Die Konsistenz der Produkte kann je nach Wunsch mittels geringer Mengen an Zusatz- und Hilfsstoffen eingestellt werden, welche das Hautgefühl nicht verändern. Durch die besondere Eigenschaft der Sterole, insbesondere der Phytosterole, nämlich daß sie als pflanzliche Rohstoffe die Haar- und Hautbeschaffenheit positiv beeinflussen, kann zusätzlich neben dem liposomalen Effekt ein weiterer Pflegeeffekt erzielt werden.

- 45 Hierbei zeigte sich überraschenderweise, daß insbesondere die Anwesenheit von Tensiden keine negative Auswirkung auf das Vorhandensein bzw. die Ausbildung der Liposomen hat. Dies konnte nicht erwartet werden im Hinblick auf den bereits geschilderten Stand der Technik, worin festgestellt wurde, daß herkömmliche liposomale Strukturen aus z. B. Phospholipiden durch solche stark oberflächenaktiven O/W-Emulgatoren bzw. Tensiden solubilisiert werden.

- Durch Inkorporierung eines oder mehrerer der obengenannten Wirkstoffe können z. B. Indikationsduschzusammensetzungen je nach gewünschtem Zweck hergestellt werden. So kann z. B. ein Abhärtungsduschbad mit Eukalyptusöl, Minzöl und Echinacea-Extrakt; eine Anregungs-Dusche mit Rosmarinöl und Limettenöl oder eine Muskel-Relax-Dusche mit Ingwer-Extrakt, Methylnicotinat, Hydroxyethylsalicylat und Wacholderöl hergestellt werden.

- Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Im Anschluß an die Beispiele werden die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der erfindungsgemäß hergestellten Produkte beigelegt. Hierbei kann man deutlich die liposomalen Strukturen (kugelförmige Strukturen) im erfindungsgemäß hergestellten Produkt nach Verdünnung mit Wasser 1 T : 20 T bei 37°C sehen.

#### I. Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen

- 60 Die Produkte gemäß den folgenden Beispielen 1 bis 9 wurden hergestellt, indem das oder die angegebenen Sterole in der wässrigen Tensidlösung, also der Lösung aus demineralisiertem Wasser und den angegebenen Tensiden, bei Temperaturen zwischen 80°C und 90°C geschmolzen wurde. Anschließend wurde kalt gerührt und gegebenenfalls die weiteren angegebenen Zusatz-, Wirk- und Hilfsstoffe in der angegebenen Reihenfolge bei Temperaturen zwischen 60°C und 25°C eingearbeitet.

65

## Beispiel 1

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
Sodium Myreth Sulfate, 27%ig	40,00
Cocamidopropyl Betaine, 31%ig	10,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Polyquaternium-22	1,00
Rosmarinus officinalis	1,00
Citrus aurantifolia	1,00
Laureth-3	1,00
Antil® 208 *	0,50
Disodium EDTA	0,10
Sodium Chloride	0,68
Konservierungsstoffe, Farbstoffe	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

\* Acrylates/Steareth-50 Copolymer + Propylene Glycol + Laureth-3

## Beispiel 2

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
Sodium Laureth Sulfate, 28%ig	30,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
Sodium Lauryl Sulfate, 90%ig	3,50
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Polyquaternium-22	1,00
Rosmarinus officinalis	1,00
Citrus aurantifolia	1,00
Laureth-3	0,60
Antil® 208 *	0,20
Disodium EDTA	0,10
Sodium Chloride	0,51
Konservierungsstoffe, Farbstoffe	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

\* Acrylates/Steareth-50 Copolymer + Propylene Glycol + Laureth-3

# DE 198 54 827 A 1

## Beispiel 3

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
Ammonium Lauryl Sulfate, 27%ig	10,00
Sodium Laureth Sulfate, 28%ig	30,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,50
Polyquaternium-22	1,00
Rosmarinus officinalis	1,00
Citrus aurantifolia	1,00
Glycerin	3,00
Disodium EDTA	0,10
Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Zitronensäure	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

## DE 198 54 827 A 1

## Beispiel 4

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
Sodium Laureth Sulfate, 28%ig	30,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
Sodium Lauryl Sulfate, 90%ig	3,50
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,50
Polyquaternium-22	1,00
Eucalyptus globulus	1,00
Mentha arvensis	0,125
Echinacea angustifolia	1,00
Glycerin	3,00
Parfüm	0,50
Disodium EDTA	0,10
Sodium Chloride	0,30
Konservierungsstoffe, Farbstoffe,	q.s.
Zitronensäure	
Wasser, demin.	ad 100,00



# DE 198 54 827 A 1

## Beispiel 5

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
MIPA-Lauryl Sulfate, 60%ig	5,00
Sodium Laureth Sulfate, 28%ig	30,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,00
Polyquaternium-22	1,00
Glycerin	3,00
Valerianae officinalis	0,08
Cymbopogon martinii	0,15
Citrus dulcis	0,50
Lavandula angustifolia	0,15
Laureth-3	1,00
Parfüm	1,00
Disodium EDTA	0,10
Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Zitronensäure,	q.s.
Wasser, demin. —	ad 100,00

## DE 198 54 827 A 1

## Beispiel 6

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
MIPA-Lauryl Sulfate, 60%ig	10,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
Ammonium Lauryl Sulfate, 27%ig	20,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,50
Polyquaternium-22	1,00
Eucalyptus globulus	1,00
Mentha arvensis	0,125
Echinacea angustifolia	1,00
Glycerin	3,00
Antil® 208 *	1,50
Parfüm	0,50
Disodium EDTA	0,10
Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Zitronensäure	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

\* Acrylates/Steareth-50 Copolymer + Propylene Glycol + Laureth-3

# DE 198 54 827 A 1

## Beispiel 7

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
MIPA-Lauryl Sulfate, 60%ig	5,00
Sodium Laureth Sulfate, 28%ig	30,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,50
Polyquaternium-22	1,00
Rosmarinus officinalis	1,00
Citrus aurantifolia	1,00
Glycerin	3,00
Antil® 208 *	1,00
Parfüm	0,50
Disodium EDTA	0,10
Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Zitronensäure	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

\* Acrylates/Steareth-50 Copolymer + Propylene Glycol + Laureth-3

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
MIPA-Lauryl Sulfate, 60%ig	20,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,50
Polyquaternium-22	1,00
Eucalyptus globulus	1,00
Mentha arvensis	0,125
Echinacea angustifolia	1,00
Glycerin	3,00
Antil® 208 *	1,50
Parfüm	0,50
Disodium EDTA	0,10
Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Zitronensäure	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

\* Acrylates/Steareth-50 Copolymer + Propylene Glycol + Laureth-3

## Beispiel 9

INCI-Bezeichnung / Handelsname	%
Ammonium Laureth Sulfate, 24%ig	10,00
Cocamidopropylamine Oxide, 30%ig	10,00
Ammonium Lauryl Sulfate, 27%ig	20,00
PEG-5 Soybean Sterol (Generol® 122N E5D)	1,50
Soybean Sterol (Generol® 122N)	0,50
Cocamide MEA	1,50
Polyquaternium-22	1,00
Methyl Nicotinate	0,005
Glycol Salicylate	1,00
Juniperus communis	0,10
Pinus	0,40
Rosmarinus officinalis	0,40
Zingiber officinalis	0,20
Glycerin	3,00
Antil® 208 *	0,50
Parfüm	0,50
Disodium EDTA	0,10
Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Zitronensäure	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

\* Acrylates/Steareth-50 Copolymer + Propylene Glycol + Laureth-3

## II. Nachweis der liposomalen Strukturen in den erfindungsgemäßen Zubereitungen

In den folgenden Abb. 1–9 werden die liposomalen Strukturen (kugelförmige Gebilde) der Zubereitungen gemäß Beispiele 1–9 durch Transmissionselektronenmikroskopie nach Gefrierbruch dargestellt.

### Liste der TEM-Aufnahmen

Beispiel 1 = Nr. 2778  
 Beispiel 2 = Nr. 2831  
 Beispiel 3 = Nr. 2841  
 Beispiel 4 = Nr. 2726  
 Beispiel 5 = Nr. 2922  
 Beispiel 6 = Nr. 2928  
 Beispiel 7 = Nr. 2925  
 Beispiel 8 = Nr. 2913

## Patentansprüche

- 5 1. Reinigungszubereitungen auf wäßriger Basis, enthaltend 1 bis 60% eines oder mehrerer Tenside, ausgewählt aus anionischen und/oder nichtionischen und/oder amphoteren und/oder kationischen Tensiden, 0-5% eines oder mehrerer Konditioniermittel, 0-5% eines oder mehrerer Stabilisatoren, 0-3% eines oder mehrerer Konservierungsmittel, 0-5% eines oder mehrerer Verdickungsmittel sowie 0-20% Wirkstoffe, 0-1% Farbstoffe sowie 0-5% eines oder mehrerer Trübungs-, bzw. Perlglanzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reinigungszubereitung 0,001-15%  
 10 eines oder mehrerer Sterole enthält.
2. Reinigungszubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Duschbad, eine Schaumbadzusammensetzung oder ein Shampoo ist.
3. Reinigungszubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Sterol ein oder mehrere Phytosterole enthalten sind.
- 15 4. Reinigungszubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Sterol ein ethoxyliertes Sterol mit einem Ethoxyierungsgrad von 5-30 (EO) enthalten ist.
5. Reinigungszubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mischung aus einem Sterol und einem ethoxylierten Sterol enthält.
6. Reinigungszubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an ethoxyliertem Sterol höher  
 20 oder gleich dem Anteil an nicht ethoxyliertem Sterol ist.
7. Reinigungszubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus anionischen und amphoteren oder anionischen und nichtionischen Tensiden enthalten ist.
8. Reinigungszubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Tensid ausgewählt ist aus einem Alkylsulfat, Alkylethersulfat, Sulfosuccinat, Sulfosuccinamat, Sarcosinat, Isethionat, Taurid, Ethercarbonsäure, Eiweiß-Fettsäure-Kondensat, Alkylsulfonat sowie Alkylbenzolsulfonat, Monoalkylphosphat, Monoglyceridsulfat, Amidethersulfat, Alkylsulfoacetat,  $\alpha$ -Olefin-sulfonat, das amphotere Tensid ausgewählt ist aus Alkylaminopropionaten, Alkyl-, Alkylamido-, Sulfobetainen, Alkylglycinaten und das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus Alkanolamiden, Fettsäureethoxylaten, Fettalkoholethoxylaten, Alkylpolyglucosiden, Aminoxiden, Sorbitanester, Alkylphenoloxethylaten, Mischkondensaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid.
- 25 9. Reinigungszubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10-25% an Tensid enthält.
10. Reinigungszubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 5% an Sterol und/oder ethoxyliertem Sterol aufweist.
11. Reinigungszubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01-5% Lecithin, Phosphatidylcholin, Sphingolipid und/oder Ceramid enthalten sind.
- 35 12. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungszubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung aus Wasser und Tensiden herstellt, diese auf die Schmelztemperatur des oder der Sterole erwärmt, diese darin schmilzt, anschließend die Mischung kalt rührt und danach ggf. weitere Zusatz-, Hilfs- und Wirkstoffe bei Temperaturen von 60°C bis 25°C einarbeitet.
- 40 13. Verwendung von Reinigungszubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Waschgele, Duschbäder, Schaumbäder oder Shampoos.

---

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

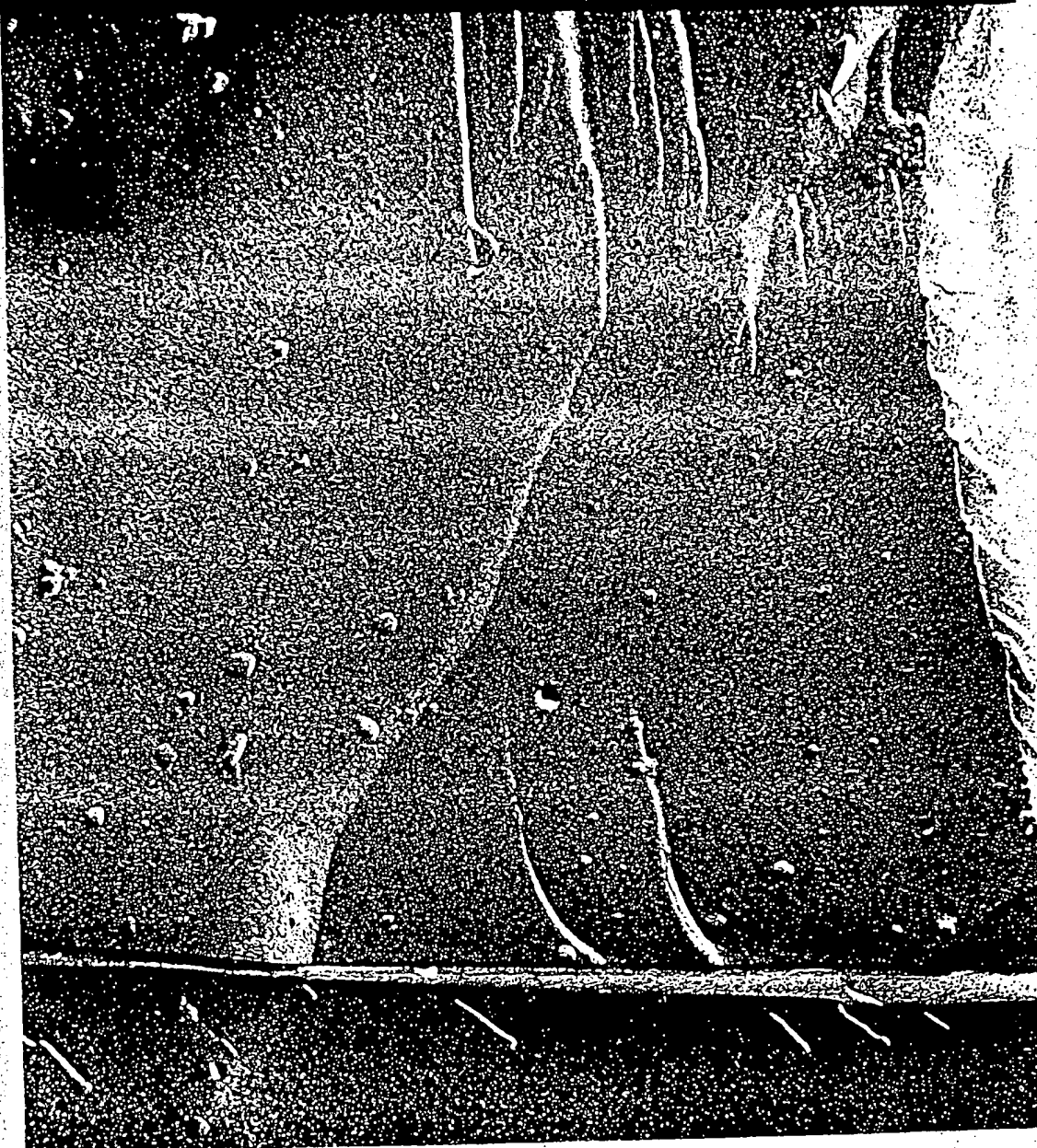
02778 MERZ M20000 <-->.350μ

3/4 VERDUE. U80-0000 I24E-11





002831 MERZ M30000 <-->.233  
S/4(40C)VERD. U80-0000 I23E-1



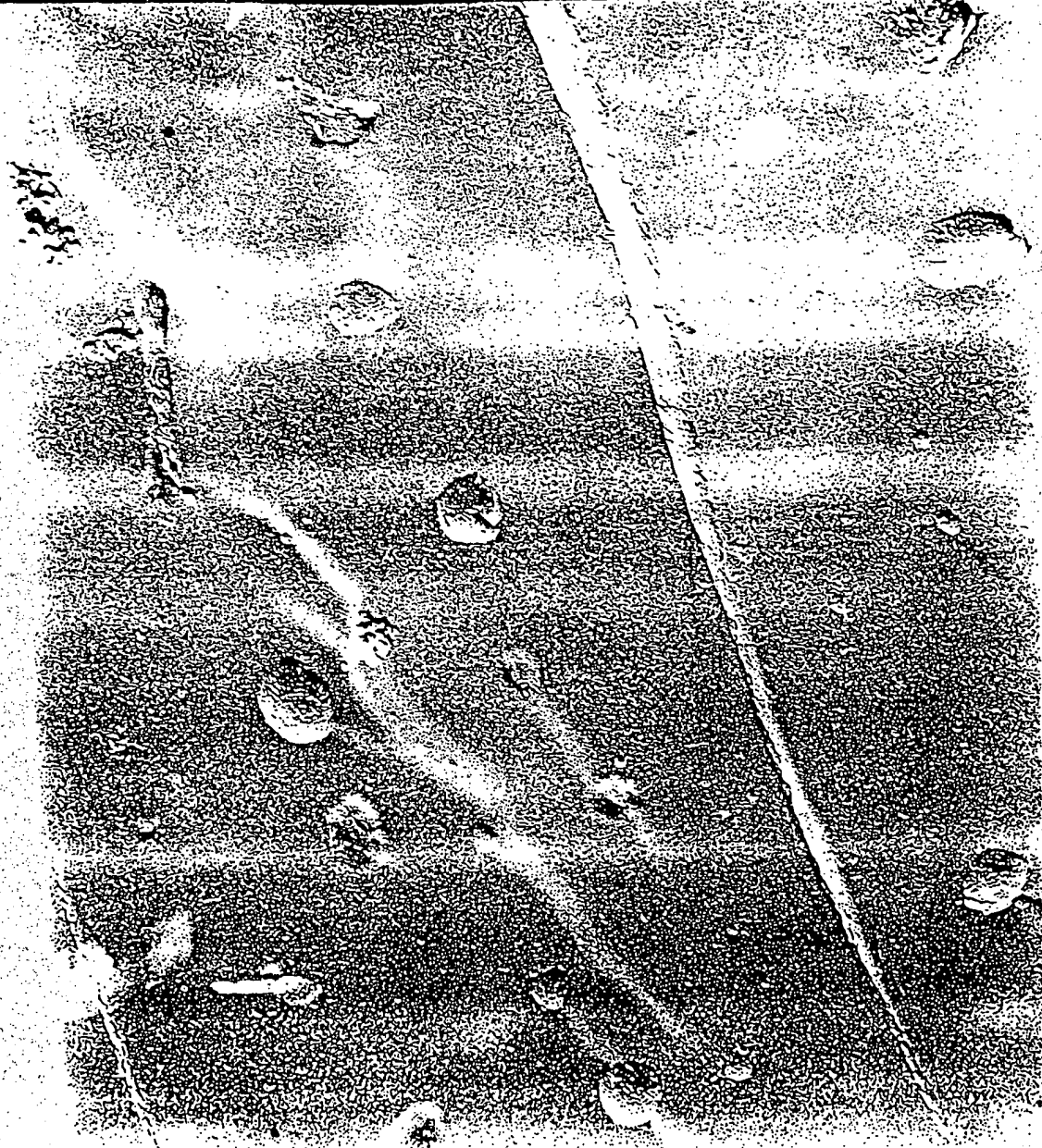
002841 MERZ M12000 <-->.5831  
B (15.7.)VERD U80-0000 I23E-11



002726 MERZ M12000 <-->.583μ  
BECO VERD. U20-0000 I11E-11



02922 MERZ M12000 <-->.503V  
10/6A U80-0000 I23E-11

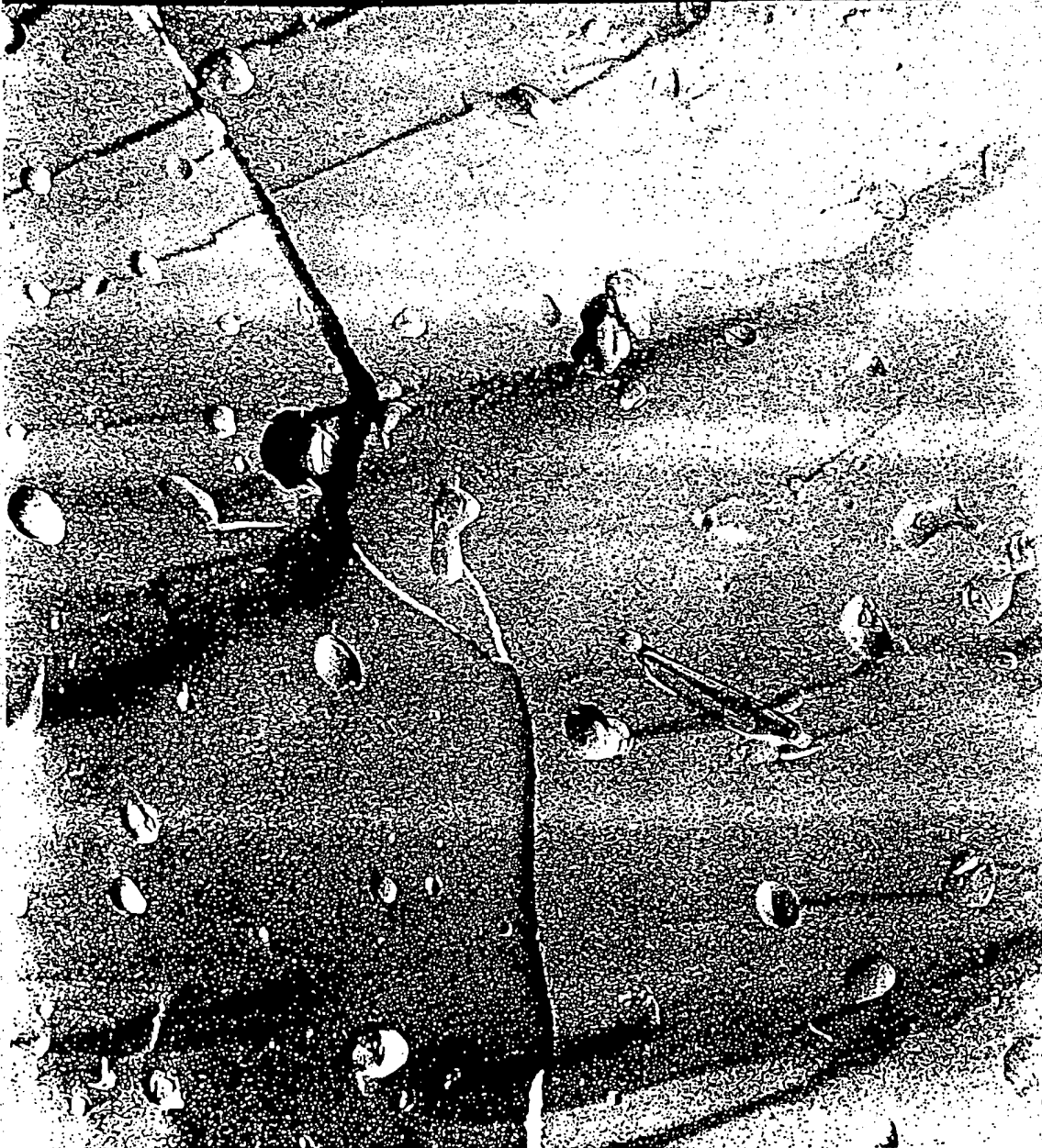


02928 MERZ N20000 <-->.350V  
13/2A U80-0000 I18E-11





02925 MERZ M20000 <-->.350V  
12/4A U80-0000 I21E-11



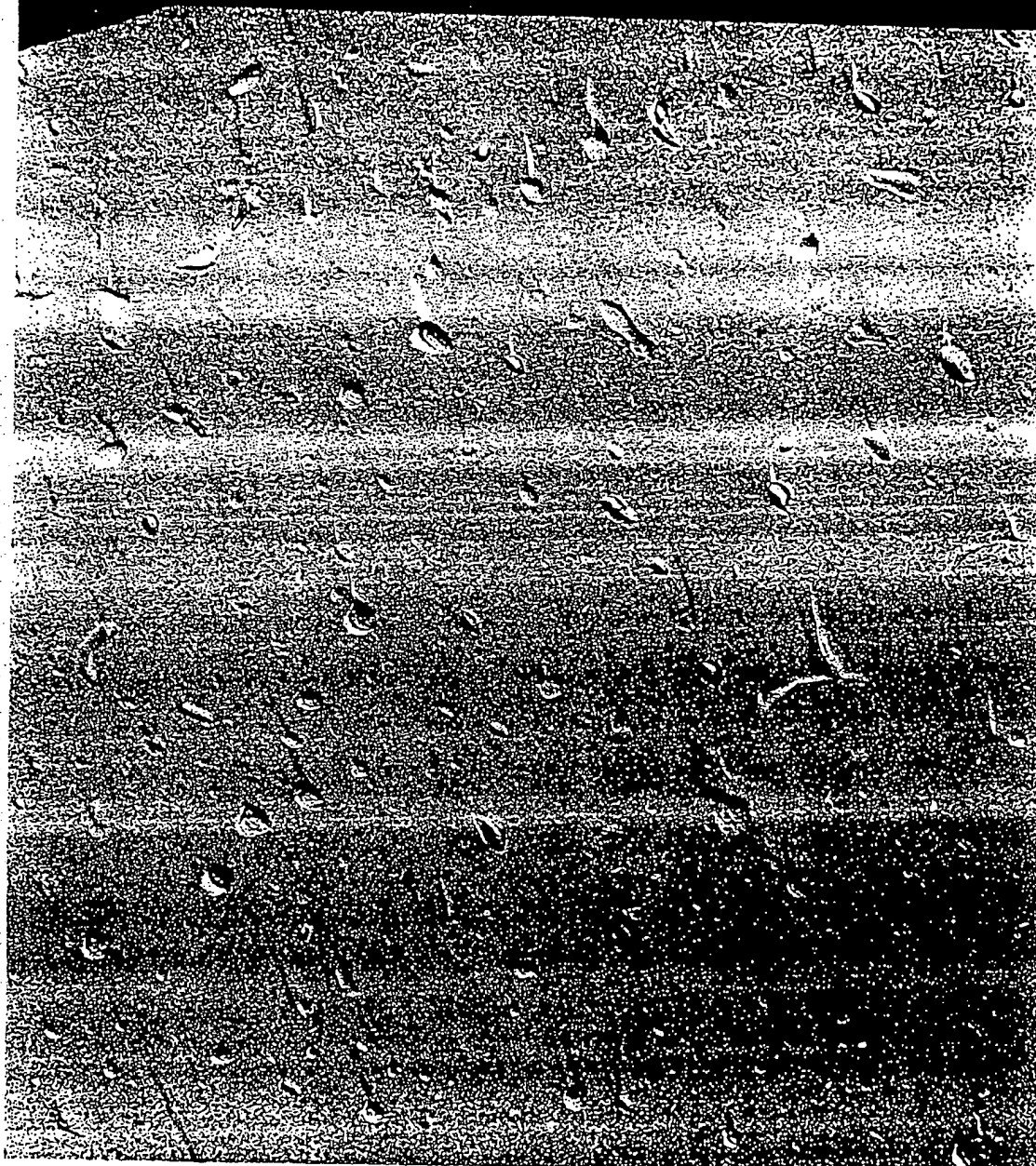
02913 MERZ M30000 <-->.233P

13A

U80-0000 I19E-11



02952 MERZ N12000 <-->.583μ  
12/2(8.10) U80-0000 I22E-11





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**